

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **87118122.8**

⑤① Int. Cl. 4: **C08F 287/00** , C08F 283/06 ,
C08F 283/12 , C09D 3/00

⑱ Anmeldetag: **08.12.87**

③③ Priorität: **19.12.86 DE 3643459**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.06.88 Patentblatt 88/25

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑦② Erfinder: **Alberts, Heinrich, Dr.**
Schulstrasse 1a
D-5068 Odenthal(DE)
Erfinder: **Alteweler, Hans-Bernd, Dr.**
Friedrich-Engels-Strasse 13
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑤④ **Polyethersiloxan-Pfropfpolymerisate.**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pfropfpolymerisate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Verlaufsmittel für wäßrige, lösungsmittelhaltige und pulverförmige Lacke und Beschichtungssysteme.

EP 0 271 802 A2

Polyethersiloxan - Pfropfpolymerisate

Die Erfindung betrifft neue Pfropfpolymerisate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Verlaufsmittel für wäßrige, Lösungsmittelhaltige und pulverförmige Lacke und Beschichtungssysteme.

Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block- und -Kammpolymere, im folgenden auch einfach Polyethersiloxane genannt, sind aufgrund ihrer Grenzflächenaktivität wichtige Hilfsmittel für verschiedenste technische Anwendungen (vgl. W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage, 1968, S. 322-323 und S. 493-495).

Neben ihrer Anwendung als Stabilisatoren für Schaumstoffe, als Dismulgatoren und Antistatikmittel für Textilien u.a., werden solche Polymere insbesondere als Hilfsmittel in wäßrigen oder Lösungsmittelhaltigen Lack- oder Beschichtungssystemen eingesetzt.

Die US-A-3 342 766 beschreibt die Verwendung von Polyalkylenoxid-Organopolysiloxan-Blockcopolymeren bei der Herstellung von wäßrigen Anstrichbinderemulsionen, wie beispielsweise Vinylacetat- oder Styrol-Acrylatemulsionen. Lacke, die auf Basis solcher polyethersiloxanhaltiger Emulsionen hergestellt sind, weisen im Vergleich zu polyethersiloxanfreien Lacken eine verbesserte Oberflächenhärte und einen verbesserten Verlauf beim Anstrich auf.

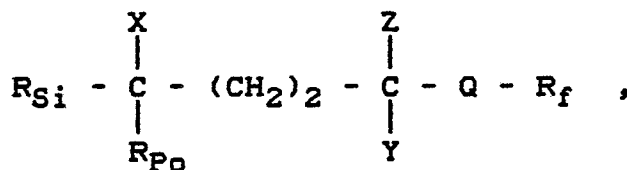
Trotz augenscheinlicher Qualitätsvorteile hat dieses Polymerisationsverfahren den Nachteil, daß die Anstrichbinder rezepturbedingt eine bestimmte Menge des Verlaufsmittels enthalten, wodurch man in Anwendungsrezepturen festgelegt ist. Mehr Freiheitsgrade für den anwender beiten Verlaufsmittel, die in sehr geringer Konzentration dem Lack oder Beschichtungsmittel hinzugefügt das gewünschte verbesserte Eigenschaftsbild vermitteln.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, wirksame Hilfsmittel, insbesondere hochaktive Verlaufs-, Netz- und Glättemittel für wäßrige und Lösungsmittelhaltige Lacke oder Beschichtungssysteme sowie Pulverlacke und Wirbelsinterbeschichtungsmittel bereitzustellen, die in sehr geringen Anwendungskonzentrationen die lacktechnischen eigenschaften der entsprechenden Anstrich- oder Beschichtungsmittel signifikant verbessern.

Die Aufgabe wird durch die Bereitstellung von Pfropfpolymerisaten aus Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block und/oder -Kammpolymeren und perfluoralkylsubstituierten Allylverbindungen gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind Pfropfpolymerisate bestehend aus

- a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block- und/oder Kammpolymereinheiten und
- b) 99,1 bis 0,1 Gew.-% Einheiten aus polymerisierten perfluoralkylsubstituierten Allylverbindungen, wobei in den Pfropfpolymerisaten Strukturelemente der folgenden allgemeinen Formel enthalten sind:



worin

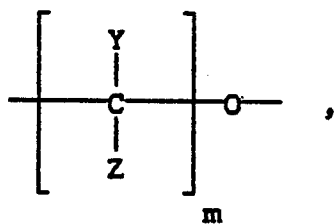
X ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe,

Y und Z unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

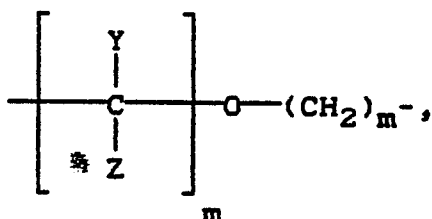
Q ein zweiwertiger Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

ein zweiwertiger organischer Rest der allgemeinen Formel

5

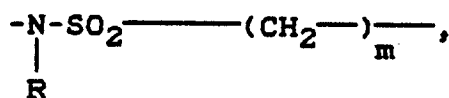


10

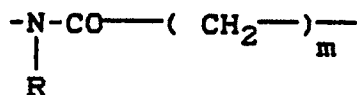


15

20



25



oder eine $\begin{array}{c} \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ -O--Gruppe bedeuten, wobei

30 Y und Z die obenstehende Bedeutung haben

R für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht und m eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet und worin

R_f für eine perfluorierten aliphatischen, gegebenenfalls verzweigten Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht und der Rest außer Fluoratom höchstens ein Wasserstoff- oder Chloratom auf zwei Kohlenstoffatome

35 enthalten kann, wobei der perfluorierte aliphatische Rest durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann,

R_{Si} für einen Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block- und/oder Kammpolymerrest steht und

R_{Po} für eine Polyalkylenoxiddkete des Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block- und/oder Kammpolymeres steht

und wobei

40 in den Pfröpppolymerisaten mehr als 50 Gew.-% perfluoralkylsubstituierte Allylmonomere monomolekular an die Alkylenoxideinheiten der Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block- und/oder Kammpolymeren addiert sind.

Bevorzugt sind solche Pfröpppolymerisate, die einen Anteil an Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block- und/oder Kammpolymereneinheiten von 35 bis 95 Gew.-% und einen Anteil an polymerisierten perfluoralkyl-

45 substituierten Allylverbindungen 65 bis 5 Gew.-% aufweisen.

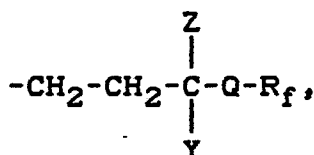
Pfröpppolymerisate, in denen mehr als 70 Gew.-% perfluoralkylsubstituierte Allylmonomere monomolekular an die Alkylenoxideinheiten der Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block- und/oder Kammpolymeren addiert sind, werden besonders bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind auch Pfröpppolymerisate mit den genannten Strukturelementen, in denen der

50 Rest R_f für eine Perfluoralkylgruppe der Formel CF₃(CF₂)_n steht, wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 19 bedeutet.

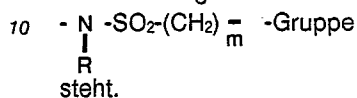
Die Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block- und/oder Kammpolymereneinheiten können erfindungsgemäß eine beliebige Zusammensetzung und Struktur aufweisen. Eine die Erfindung nicht limitierende Auswahl davon ist beispielsweise in W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 2. Auflage, 1968, S. 321-323 und in den dort aufgeführten Literaturzitaten beschrieben.

55 Die polymerisierten perfluoralkylsubstituierten Allyleinheiten bestehen erfindungsgemäß aus Einheiten der allgemeinen Formel



worin die Substituenten Z, Y, Q und R_f die oben stehende Bedeutung haben.

Bevorzugt sind dabei solche Einheiten, in denen Q für eine



Eine besonders bevorzugte Einheit weist die folgende Zusammensetzung auf:



15 wobei

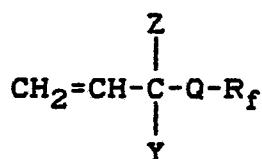
n für eine ganze Zahl von 3 bis 19 steht.

In den erfindungsgemäßen Pffropfpolymerisaten sind die perfluoralkylsubstituierten Allyleinheiten in der Regel mit einem zu Sauerstoffatomen α -ständigen Kohlenstoffatom der Polyalkylenoxiddketten der Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block-und/oder Kammpolymereneinheiten verknüpft.

20 Die erfindungsgemäßen Pffropfpolymerisate sind durch radikalische Polymerisation von perfluoralkylsubstituierten Allylverbindungen in Gegenwart von Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block-und/oder Kammpolymeren erhältlich. Es wurde gefunden, daß bei der radikalischen Polymerisationsreaktion die Allylverbindung praktisch quantitativ durch Pffropfreaktion mit den Polyalkylenoxiddketten der Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block-und/oder Kammpolymeren umgesetzt werden. Daß diese Reaktion
25 praktisch quantitativ erfolgt, ist überraschend, da bekannt ist, daß Allylverbindungen im allgemeinen nur schwer und unvollständig polymerisieren (vgl. G. Henrici-Olive, S. Olive, Verlag Chemie, Weinheim, 1969, S. 69). Es sind auch Verfahren zur Herstellung von Allylcopolymerisation durch radikalische Polymerisation, beispielsweise nach der US-A-2 894 938 und der US-A-2 940 946, bekannt. Die Nachteile dieser Verfahren sind, daß die Monomerumsätze gering sind, der Radikalbildnerverbrauch hoch ist und die Molekulargewichte der erhaltenen Produkte sehr niedrig sind.

30 Diese beschriebenen Nachteile treten bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Pffropfpolymerisate überraschenderweise nicht auf.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pffropfpolymerisate, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß in Gegenwart von 0,1 bis 99,9 Gew.-% eines Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block-und/oder Kammpolymeren 99,9 bis 0,1 Gew.-% eines perfluoralkylsubstituierten Allylmonomeren der allgemeinen Formel



45 radikalisch polymerisiert werden, wobei die Substituenten Z, Y, Q und R_f die oben stehende Bedeutung haben.

Bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pffropfpolymerisate, bei dem in Gegenwart von 35 bis 95 Gew.-% eines Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block-und/oder Kammpolymeren 65 bis 5 Gew.-% eines perfluoralkylsubstituierten Allylmonomeren der genannten allgemeinen Formel
50 radikalisch polymerisiert werden.

Eine vorteilhafte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, die radikalische Polymerisation so auszuführen, daß mehr als 50 Gew.-% des perfluoralkylsubstituierten Allylmonomeren monomolekular an die Alkylenoxideinheiten der Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block-und/oder Kammpolymeren addiert werden.

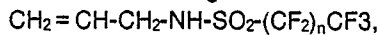
55 Vorzugsweise wird die radikalische Polymerisation so ausgeführt, daß mehr als 70 Gew.-% des perfluoralkylsubstituierten Allylmonomeren monomolekular an die Alkylenoxideinheiten oder Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-block-und/oder Kammpolymeren addiert werden.

Dies kann über eine gezielte Auswahl der Reaktionsbedingungen, beispielsweise der Reaktionstempera-

tur, der Radikalbildnerkonzentration, oder der Art der Lösungsmittel erfolgen.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pfpfopolymerisate eingesetzten perfluoralkylsubstituierten Allylverbindungen können beispielsweise nach den in den GB-A-818 576, US-A-2 519 983, US-A-2 732 398, US-A-3 704 311 und DE-A-20 04 962 beschriebenen Verfahren erhalten werden.

- 5 Besonders vorteilhaft können perfluorsubstituierte Allylether-, Allylester- und N-Allylsulfonamidderivate beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, wobei N-Allylsulfonamidderivate bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind aus der Gruppe der N-Allylsulfonamidderivate Verbindungen, die die folgende Zusammensetzung aufweisen:



- 10 wobei

n für eine ganze Zahl von 3 bis 19 steht.

- Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pfpfopolymerisate eingesetzten Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block- und/oder Kammpolymere sind nach in der Technik gebräuchlichen Verfahren, wie sie z.B. in W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage, 1968, S. 321-323, beschrieben sind, erhältlich. Beispielsweise können solche Polymere durch Umsetzung von diacetoxyendgruppensubstituierten organopolysiloxanen mit OH-terminierten Polyalkylenoxiden oder Polyalkylenoxidblöcken enthaltenden Polyestern erfolgen. Ferner ist die Synthese der Block- und/oder Kammpolymeren auch durch die Addition von allylterminierten Polyalkylenoxiden oder Polyalkylenoxidabkömmlingen an Si-H-Gruppen enthaltende Organopolysiloxane möglich. Diese Addition wird in bekannter Weise, zumeist mit Platinkatalysatoren, katalysiert.

- Die radikalisch initiierte Polymerisation der perfluoralkylenoxidorganopolysiloxan-Block- und/oder Kammpolymeren kann mit Hilfe von Radikalbindern, energiereicher Strahlung oder thermisch gestartet werden. Vorzugsweise werden als Radikalbildner Azo- und/oder Peroxidinitiatoren in einer Größenordnung von 0,05 bis 15 Gew.-% eingesetzt.

- 25 Beispielsweise seien als Radikalbildner das Azo-di-isobutyronitril, das Azo-di-valeronitril, ihre Ester- und Iminoesterderivate, tert. Butylperpivalat, tert. Butylperoctoat, di-tert. Butylperoxid und Benzoylperoxid genannt. Es können aber auch weitere allgemein gebräuchliche peroxidische oder nichtperoxidische Radikalbildner, wie beispielsweise phenylsubstituierte Ethanderivate, eingesetzt werden.

- Die radikalische Polymerisation ist mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln, in wäßriger Lösung, Suspension oder Emulsion durchführbar. Vorzugsweise wird sie in Lösung durchgeführt. Als Lösungsmittel werden dabei Kohlenwasserstoffe und Fluorkohlenwasserstoffe eingesetzt.

- Vorzugsweise wird die radikalische Polymerisation im Temperaturbereich von 80 bis 250°C durchgeführt; sie kann aber in jedem anderen Temperaturbereich gestartet und durchgeführt werden, wobei sich der Fachmann nach den bekannter oder auch neuen Initiierungssystemen orientiert.

- 35 Falls gewünscht, können in den fertigen Pfpfopolymeransatz Antioxidantien auf Basis von Phenol-, Diamin- oder Phosphorderivaten, UV-Absorber, Biocide oder Füllstoffe der gebräuchlichen Art, d.h. Kreide, Talkum, Kieselsäuren, anorganische und organische Pigmente usw. eingetragen werden.

- Die erfindungsgemäßen Pfpfopolymerisate sind je nach ihrer Zusammensetzung wasserlöslich oder -unlöslich, bei Raumtemperatur fest oder flüssig. Viele der wasserlöslichen Pfpfopolymere sind überraschenderweise auch in Lösungsmitteln wie Toluol löslich, was diesen Produkten interessante Anwendungsperspektiven eröffnet.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Pfpfopolymerisate und der Pfpfopolymerisate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind, als Verlaufsmittel für wäßrige und/oder lösungsmittelhaltige Lacke und Beschichtungssysteme, für Pulverlacke und 45 Wirbelsinterbeschichtungsmittel. Bereits in sehr kleinen Anwendungskonzentrationen verbessern die erfindungsgemäßen Pfpfopolymerisate die Verlaufseigenschaften der genannten Lacke und Beschichtungssysteme signifikant.

- Neben den Verlaufseigenschaften verbessern sie zusätzlich auch die Haft- und Kratzfestigkeit von Lacken. Bei der Verwendung als Verlaufsmittel in Pulverlacken empfiehlt sich die Zugabe der erfindungsgemäßen Pfpfopolymerisate bei der Formulierung bzw. oder Herstellung der Pulverlacke.

- Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Pfpfopolymerisate in Beschichtungsmitteln/-systemen können verschiedenste Beschichtungen auf Substrate wie Papier, Leder, Textilien, Metall und Kunststoffe in vorteilhafter Weise aufgebracht werden.

- Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Pfpfopolymerisate und ihre 55 Verwendung als Verlaufsmittel in Lacken und Beschichtungssystemen.

Wenn nicht anders vermerkt, sind die Mengenangaben als Gewichtsanteile bzw. Gewichtsprozente zu verstehen.

In der Tabelle 1 sind die für die Beispiele eingesetzten Polyethersiloxane dargestellt. (Der Ausdruck

Polyethersiloxan wird hier als synonym für die Polyalkylenorganopolysiloxan-Block-und/oder Kammpolymeren verwendet). Die Tabelle 2 gibt die einzelnen Beispiele und die Einsatzmenge der Komponenten wieder und in Tabelle 3 sind die Viskosität und die Löslichkeit in Wasser und Toluol der nach den Beispielen erhaltenen Pfropfpolymerisate zusammengestellt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate erfolgt nach folgender allgemeiner Arbeitsvorschrift:

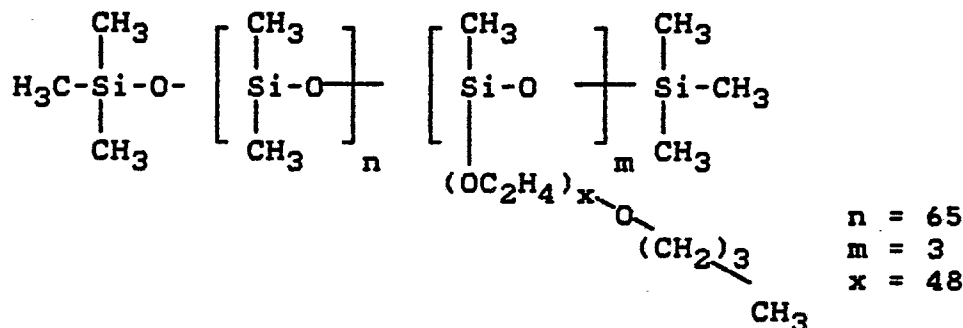
Unter Stickstoff wird die in den Beispielen (Tabelle 2) angegebene Mischung aus perfluoralkylsubstituierten Allylmonomeren und Polyethersiloxan auf 140°C erhitzt. Die Lösung des Peroxids in Testbenzin (Siedepunkt 155 -185°C) wird innerhalb von 2 Stunden hinzugegeben. Anschließend wird 2 Stunden bei 140°C und 1 Stunde bei 150°C nachgerührt. Danach werden die flüchtigen Anteile im Hochvakuum bei 150°C abgezogen. Der Rückstand wird abgekühlt und wie angegeben (Tabelle 3) charakterisiert.

T a b e l l e 1

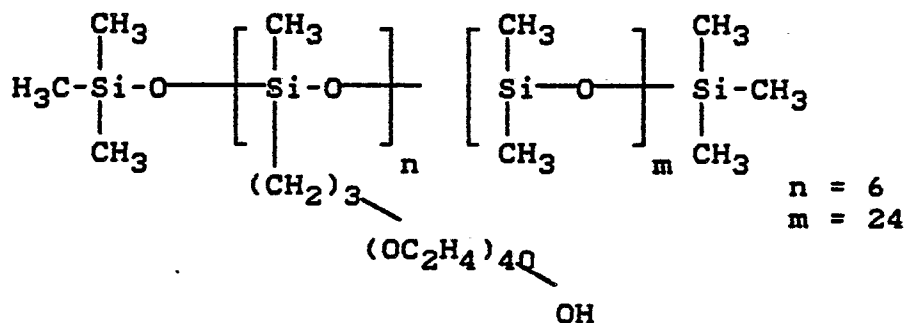
**Polyether-
siloxan-Nr.**

Schematische Struktur

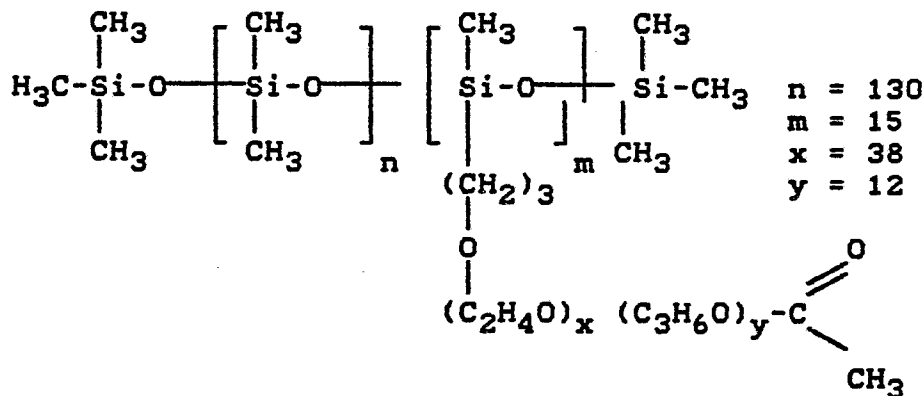
1



2



3



T a b e l l e 1 (Fortsetzung)

Polyether-
siloxan-Nr.

Schematische Struktur

4

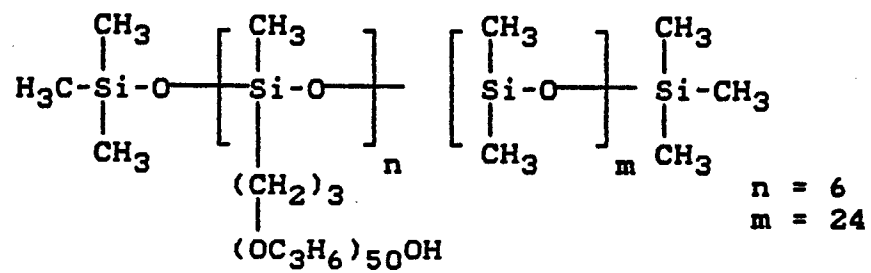


Tabelle 2

Beispiel Polyethersiloxan

perfluoralkyl-
substituierte
Allylverbindung

Testbenzin

di-tert.-
Butylperoxid

Nr.	1	2	3	4	A	B	
1	200	-	-	-	50	-	100
2	-	200	-	-	50	-	100
3	-	-	200	-	50	-	100
4	-	100	-	-	-	200	200
5	-	-	-	200	50	-	100

perfluoralkylsubstituierte
Allylverbindung



A : n = 7

B : n = 3

5

10

15

20

25

30

35

40

Tabelle 3

Beispiel Nr.	Viskosität bei 23°C (mPa.s)	Löslichkeit in Wasser	Löslichkeit in Toluol
1	3200	+	+
2	fest	+	+
3	2500	+	+
4	fest	(+)	+
5	2780	-	+

+ bedeutet löslich in Wasser und Toluol
 (+) bedeutet wenig löslich
 - bedeutet unlöslich

45

Verwendungsbeispiele der nach der allgemeinen Arbeitsschrift erhaltenen und in Tabelle 2 und 3 charakterisierten Pfropfpolymerisate:

Beispiel 1

50

Verwendung als Verlaufsmittel in einem wasserverdünnbaren Polyester-Alkydallack (Alkydal R 35 W ®, Handelsprodukt der Bayer AG Leverkusen:

55

Eine 10%ige wäßrige Lösung der nach Beispiel 1, 2 und 3 hergestellten Pfropfpolymerisate wird mit dem Polyester-Alkydallack in verschiedenen Konzentrationen abgemischt. Mit diesem Lack wird ein mit Motorenöl verunreinigtes Stahlblech lackiert.

Der wasserfeuchte Lackfilm wird 20 Minuten bei 130°C eingebrannt.

Die erhaltenen Lackierungen werden mit entsprechenden Lackierungen bei Verwendung han-

delsüblicher Lackadditive auf Basis niedermolekularer n-butylacrylat-Copolymere (beispielsweise Modaflow®, Fa. Monsanto, USA) und ohne die Verwendung der erfindungsgemäßen Pfpfopolymerisate verglichen. Beurteilt werden der Verlauf und die Oberflächenstruktur der Lackierung, wobei die Oberflächenstruktur anhand des Auftretens von sogenannten Kratern und/oder des sogenannten Orangenschaleneffektes beurteilt wird. Der Orangenschaleneffekt (die Oberfläche der Lackierung gleicht der Struktur einer Orangenschale) und das Auftreten von Kraten (die Oberfläche der Lackierung zeigt kraterförmige Gebilde) sind (Oberflächenstörungen der Lackierung).

Ohne Verlaufsmittel ist keine zusammenhängende Lackschicht erhältlich. Bei der Verwendung handelsüblicher Verlaufsmittel auf Basis niedermolekularer n-Butylacrylat-Copolymere werden 0,3 bis 0,5 Gew.-% benötigt um einen kraterfreien Verlauf der Lackschicht zu gewährleisten.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Pfpfopolymerisate werden bereits mit einem Anteil von 0,04 Gew.-% der Pfpfopolymerisate aus den Beispielen 1, 2 und 3 in dem Lack zusammenhängende und kraterfreie Lackschichten ohne Orangenschaleneffekt erhalten.

Beispiel 2

Verwendung als Verlaufsmittel für UV-härtende Lösungslacke auf Basis von bisacrylatmodifizierten Polyesterharzen:

Als Beispiel für einen UV-härtenden Lösungslack auf Basis von bisacrylatmodifizierten Polyesterharzen wurde ein sogenannter highsolid-Klarlack mit einem Festkörpergehalt von 72 Gew.-%, Typ Baryoflex®, Handelsprodukt der Chem. Fabrik Aarberg/Schweiz, mit den erfindungsgemäßen Pfpfopolymerisaten nach Beispiel 4 und 5 in einer Menge von 0,04 Gew.-% versetzt. Mit diesem Lack wurden Furnierhölzer lackiert und UV-gehärtet. Zum Vergleich wurde ein entsprechender Lack ohne Verlaufsmittel verwendet.

Ohne Zusatz der erfindungsgemäßen Verlaufsmittel zeigt die Lackierung nach der Aushärtung den Orangenschaleneffekt, was aus einem nicht optimalen Verlauf hindeutet. Bei Zusatz der erfindungsgemäßen Pfpfopolymerisate wird ein hervorragender Verlauf des Lacks ohne Orangenschaleneffekt und damit eine einwandfreie Lackschicht erzielt, wobei gleichzeitig auch eine verbesserte Haft- und Kratzfestigkeit der Lackierung erreicht wird.

Beispiel 3

Verwendung als Verlaufsmittel für Pulverlackbeschichtungen:

Als Pulverlack wurde ein durch Verseifung eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisats mit 32 Gew.-% Vinylacetat erhaltenes Ethylen-Vinylalkoholcopolymerisat mit einer Teilchengröße von kleiner 100 µm eingesetzt.

Dieses Pulver wurde mit dem erfindungsgemäßen Pfpfopolymerisat nach Beispiel 3 in unterschiedlichen Mengen versetzt.

Das Pulver wurde elektrostatisch auf Stahlbleche von 10 x 10 cm Kantenlänge und 1 mm Dicke versprüht und im Wärmeschrank bei 200°C 10 Minuten nachgeheizt. Der elektrostatische Pulverauftrag erfolgte in einer handelsüblichen Anlage mit einer Spannung von -30kV und Förderluft von 3,5 bar.

Zum Vergleich wurde der entsprechende Pulverlack ohne Zusatz von Verlaufsmittel und Pulverlack mit herkömmlichen Verlaufsmitteln auf Basis niedermolekularer n-Butylacrylat-Copolymere wie angegeben versprüht.

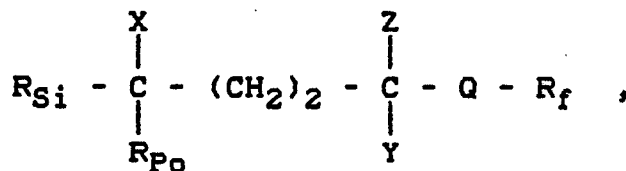
Pulverlacke mit den erfindungsgemäßen Pfpfopolymerisaten liefern bereits bei einem Gehalt von 0,03 Gew.-% den Pfpfopolymerisat, einen kraterfreien, hervorragenden Verlauf auch über die Kanten der Stahlbleche. Die erzielte Schichtdicke beträgt durchschnittlich 80 µm.

Ohne Verlaufsmittel wird keine kraterfreie Beschichtung erhalten. Mit Verlaufsmitteln auf Basis von niedermolekularen n-Butylacrylat-Copolymeren wird erst bei einem Zusatz von mindestens 0,5 Gew.-% bezogen auf das Ethylen-Vinylalkoholcopolymerisat ein einwandfreier, kraterfreier Verlauf erreicht.

Ansprüche

1. Pfropfpolymerisate bestehend aus

- a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block-und/oder Kammpolymereinheiten und
 b) 99,9 bis 0,1 Gew.-% Einheiten aus polymerisierten perfluoralkylsubstituierten Allylverbindungen,
 wobei in den Pfropfpolymerisaten Strukturelemente der folgenden allgemeinen Formel enthalten sind:



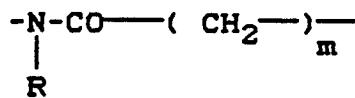
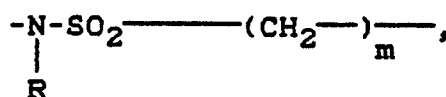
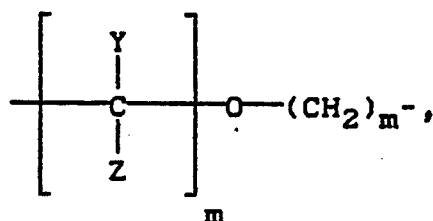
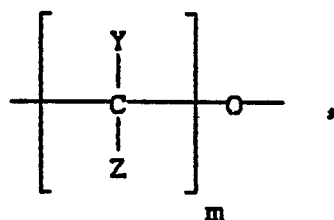
worin

X ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe,

Y und Z unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

Q ein zweiwertiger Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

ein zweiwertiger organischer Rest der allgemeinen Formel



oder eine $\begin{array}{c} - \\ || \\ O \end{array}$ C-O--Gruppe bedeuten, wobei

Y und Z die obenstehende Bedeutung haben

R für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und

m eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet und worin

R_f für eine perfluorierten aliphatischen, gegebenenfalls verzweigten Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht und der Rest außer Fluoratomen höchstens ein Wasserstoff- oder Chloratom auf zwei Kohlenstoffatome

enthalten kann, wobei der perfluorierte aliphatische Rest durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann,

R_{Si} für einen Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block-und/oder Kammpolymerrest steht und

R_{Po} für eine Polyalkylenoxidkette des Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block-und/oder Kammpolymerrest steht

und wobei

in den Pfpfopolymerisaten mehr als 50 Gew.-% perfluoralkylsubstituierte Allyl monomere monomolekular an die Alkylenoxideinheiten der Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block-und/oder Kammpolymeren addiert sind.

5 2. Pfpfopolymerisate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block-und/oder Kammpolymereneinheiten 35 bis 95 Gew.-% und der Anteil der polymerisierten perfluoralkylsubstituierten Allylverbindungen 65 bis 5 Gew.-% beträgt.

3. Pfpfopolymerisate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 70 Gew.-% perfluoralkylsubstituierte Allylmonomere monomolekular an die Alkylenoxideinheiten der Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block-und/oder Kammpolymeren addiert sind.

4. Pfpfopolymerisate gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R_f für eine Perfluoralkylgruppe der Formel $CF_3(CF_2)_n$ steht, wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 19 bedeutet.

5. Verfahren zur Herstellung der Pfpfopolymerisate gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart von 0,1 bis 99,9 Gew.-% eines Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block-und/oder Kammpolymeren 99,9 bis 0,1 Gew.-% eines perfluoralkylsubstituierten Allylmonomeren der allgemeinen Formel



radikalisch polymerisiert werden, wobei die Substituenten Z, Y, Q und R_f die obenstehende Bedeutung haben.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart von 35 bis 95 Gew.-% eines Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block-und/oder Kammpolymeren 65 bis 5 Gew.-% eines perfluoralkylsubstituierten Allylmonomeren der genannten allgemeinen Formel radikalisch polymerisiert werden.

7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 50 Gew.-% des perfluoralkylsubstituierten Allylmonomeren monomolekular an die Alkylenoxideinheiten der Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block-und/oder Kammpolymeren addiert werden.

8. Verfahren gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 70 Gew.-% des perfluoralkylsubstituierten Allylmonomeren monomolekular an die Alkylenoxideinheiten der Polyalkylenoxidorganopolysiloxan-Block-und/oder Kammpolymeren addiert werden.

9. Verwendung der Pfpfopolymerisate gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 4 und der Pfpfopolymerisate, die nach einem Verfahren gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 5 bis 8 erhältlich sind, als Verlaufsmittel für wäßrige und/oder Lösungsmittelhaltige Lacke und Beschichtungssysteme, für Pulverlacke und Wirbelsinterbeschichtungsmittel.